

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-271786
(43)Date of publication of application : 27.09.1994

(51)Int.Cl. C09B 67/50
6036 5/06
6036 5/06

(21)Application number : 05-058511 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 18.03.1993 (72)Inventor : MATSUI MEGUMI
HAYASHIDA SHIGERU
AKIMOTO TAKAYUKI
ITAGAKI MIKIO

(54) PHTHALOCYANINE COMPOSITION, ITS PREPARATION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND COATING FLUID FOR CHARGE GENERATING LAYER WHICH ARE MADE BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a phthalocyanine composition excellent in charge build-up characteristics, dark decay, and sensitivity.

CONSTITUTION: To produce a phthalocyanine composition having main diffraction peaks at Bragg angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 7.5° , 24.2° and 27.3° in the X-ray diffraction spectrum by using Cu K α radiation, a phthalocyanine mixture containing titanylphthalocyanine and a halogenated metal phthalocyanine whose central metal is trivalent is precipitated in water by the acid pasting method to give a precipitate having a characteristic diffraction peak at a Bragg angle ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 27.2° in the X-ray diffraction spectrum by using Cu K α radiation, and this precipitate is treated with a mixture of an aromatic organic solvent and water. This composition is used to produce an electrophotographic photoreceptor and a coating fluid for a charge generating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3343275

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-271786

(43) 公開日 平成6年(1994)9月27日

(51) Int.Cl.*		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B	67/50	Z	7306-4H		
C 0 3 G	5/06	3 1 2	9221-2H		
		3 7 1	9221-2H		
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)					
(21) 出願番号	特開平5-58511				
(22) 出願日	平成5年(1993)3月18日				
(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号				
(72) 発明者	松井 恵 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内				
(72) 発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内				
(72) 発明者	秋元 孝幸 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内				
(74) 代理人	弁理士 若林 邦彦				
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン組成物、その製造法、これを用いた電子写真感光体および電荷発生層用塗液

(57) 【要約】

【目的】 帯電性、暗減衰、感度に優れたフタロシアニン組成物を提供する。

【構成】 Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) の7.5度、24.2度および27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物、チタニウムフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドベースティング法により水中に沈殿させ、Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) 27.2度の特徴的な回折ピークを有する沈殿物を得、引き続きこの沈殿物を、芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒で処理することを特徴とするCu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2$ 度) の7.5度、24.2度および27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物の製造法、前記フタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体および電荷発生層用塗液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5度、2.4.2度および2.7.3度主に主回折ピークを有するフタロシアニン組成物。

【請求項2】 チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アシッドベステング法により水中に沈降させ、Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）2.7.2度にて特徴的な回折ピークを有する沈降物を得、引き続きこの沈降物を、芳香族系有機溶剤—水の混合溶媒で処理することを特徴とするCu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5度、2.4.2度および2.7.3度主に主回折ピークを有するフタロシアニン組成物の製造法。

【請求項3】 芳香族系有機溶剤と水の混合比率が芳香

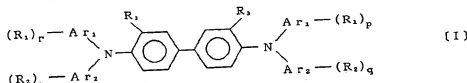
族系有機溶剤/水=1/99~99/1であることを特徴とする請求項2記載のフタロシアニン組成物の製造法。

【請求項4】 導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、この有機光導電性物質がCu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5度、2.4.2度および2.7.3度主に主回折ピークを有するフタロシアニン組成物である電子写真感光体。

【請求項5】 フタロシアニン組成物が、その吸収スペクトルにおいて、800~830nmの吸収光が620~660nmの吸収光より大きいものである請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】 請求項1記載のフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有する電荷発生層と、下記の一般式〔1〕

〔化1〕



(R₁及びR₂)は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2個のR₃は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、A、R₁及びA、R₂は、それぞれ独立してアリール基を表し、p、q、r及びsは、それぞれ独立して0~5の整数を示す）で表されるベンジジン誘導体を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層を有する複合型電子写真感光体。

【請求項7】 請求項1のフタロシアニン組成物を含有する電荷発生層用塗液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い感度を有する新規なフタロシアニン組成物、その製造法、それを用いた電子写真感光体および電荷発生層用塗液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板の上に50 μ m程度のセレン（Se）膜を真空蒸着法により形成したものがあつた。しかし、このSe感光体は、波長500nm付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に50 μ m程度のSe層を形成し、この上に更に数 μ mのセレン—テルル（Se—Te）合金層を形成した感光体があるが、この感光体は上記Se—Te合金のTeの含有率が高い程、分光感度が波長にまで伸びる反面、Teの添加量が增加するにつれて表面電荷の保持特性が

不良となり、事実上、感光体として使用できなくなるという重大な問題がある。

【0003】 また、アルミニウム基板の上に1 μ m程度のクロロシアンブルー又はスクワアリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を10~20 μ mコーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の感光体もあるが、この感光体は700nm以上の光に対して感度を有していないのが実状である。

【0004】 近年、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザー発振領域800nm前後に感度を有する感光体も多く報告されているが、これらのうち多くのものが電荷発生材料としてフタロシアニン染料を用い、その膜厚0.5~1 μ m程度の電荷発生層上にポリビニルカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドラゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を10~20 μ mコーティングして電荷輸送層を形成した複合二層型の感光体を形成している。

【0005】 フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

【0006】 例えばチタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帯電性、暗

減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0007】特開昭59-49544号公報には、チタニルフロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の9.2度、13.1度、20.7度、26.2度、27.1度に強い回折ピークを与えるものが好適であることが示されており、X線回折スペクトル図が示されている。この結晶形のチタニルフロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR):85%、感度($E_{1/2}$):0.57 lux·secである。

【0008】また特開昭59-166959号公報には、チタニルフロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、12.6度、13.0度、25.4度、26.2度および28.6度に強い回折ピークを与えることが示されている。この結晶形のチタニルフロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR):86%、感度($E_{1/2}$):0.7 lux·secである。

【0009】特開平2-198452号公報には、チタニルフロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の27.3度主たる回折ピークを有するものが高感度(1.7 mJ/cm²)であり、その製造法として水とオルト-ジクロロベンゼン混合液中で60℃1時間加熱攪拌することが示されている。

【0010】特開平2-256059号公報には、チタニルフロシアニンの結晶形として、ブラッグ角(2 θ ±0.2度)の27.3度主たる回折ピークを有するものが高感度(0.62 lux·sec)であり、その製造法として室温下1,2-ジクロロエタン中で攪拌することが示されている。

【0011】このように、フロシアニン類は結晶形の違いによって電子写真特性が大きく異なり、その結晶形が電子写真感光体としての性能を左右する重要な因子である。

【0012】特開昭62-194257号公報には、2種以上のフロシアニンを混合して用いる例、例えば、チタニルフロシアニンと無金属フロシアニンの混合物を電荷発生材料として用いることが示されている。

【0013】このようにチタニルフロシアニンは結晶形変換によって非常に感度が高く、優れた特性を示している。しかし、その用途であるレーザープリン等では、高画質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有する電子写真感光体が求められている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い感度を有するフロシアニン組成物、その製造法、それを用いた電子写真感光体および電荷発生層用塗液を提供するも

のである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、CuK α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、24.2度および27.3度主たる回折ピークを有するフロシアニン組成物に関する。

【0016】また、本発明は、チタニルフロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フロシアニンを含むフロシアニン混合物を、アシッドベースティン法により水中に沈殿させ、CuK α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ±0.2度)27.2度主たる回折ピークを有する沈殿物を得、引き続きこの沈殿物を、芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒で処理することを特徴とするCuK α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、24.2度および27.3度主たる回折ピークを有するフロシアニン組成物の製造法に関する。

【0017】また、本発明は、導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、この有機光導電性物質がCuK α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ±0.2度)の7.5度、24.2度および27.3度主たる回折ピークを有するフロシアニン組成物である電子写真感光体に関する。

【0018】また本発明は、前記の製造法により得られたフロシアニン組成物を含有する電荷発生層用塗液に関する。

【0019】以下、本発明について詳述する。

【0020】一般に、フロシアニン混合物とは、原料に用いた2種以上のフロシアニンの単なる物理的混合物であり、フロシアニン混合物のX線回折パターンは、原料に用いたそれぞれのフロシアニン単体のピークパターンの重ね合わせからなる。一方、本発明のフロシアニン組成物とは、原料に用いたフロシアニンが分子レベルで混合したもので、X線回折パターンは、原料に用いたそれぞれのフロシアニン単体のピークパターンの重ね合わせとは異なるパターンを示す。

【0021】本発明で用いられるチタニルフロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。

【0022】フクロニトリル18.4g(0.144モル)を α -クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熟成し通して、 α -クロロナフタレン、ついでメタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返す。メタノールで洗浄する。次に、100℃のNMPで十分に洗浄し、続いてメタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタ

ニルフタロシアニンが得られる(収率4.6%)。

【0023】本発明で用いられる中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンにおいて中心金属としての3価の金属は、In、Ga、Al等が挙げられハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられ、またフタロシアニン環にハロゲン等の置換基を有しているもの、例えば、モノハロゲン化金属フタロシアニンおよびモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガニック ケミストリー (Inorganic Chemistry), 19, 3131 (1980) および特開昭59-44054号公報に記載されている。

【0024】モノハロゲン化金属フタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル7.8ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回流留し脱酸素したキノリン100ml中に入れ、0.5〜3時間加熱還流した後冷却、続いて0℃まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエン、ついでアセトンで洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0025】また、モノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンは、次のようにして製造することができる。フタロニトリル15.6ミリモルおよび三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300℃で、溶融してから0.5〜3時間加熱してモノハロゲン化金属ハロゲンフタロシアニンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いてα-クロロナフタレンで洗浄する。

【0026】本発明において、チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20〜95重量%の範囲であることが好ましく、50〜90重量%の範囲であることがより好ましく、65〜90重量%の範囲が特に好ましく、75〜90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0027】フタロシアニン混合物はアシッドベース交換法により水中に沈殿させアモルファス化される。例えば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し室温で攪拌した後、これを水で冷却したイオン交換水1リットル中に約1時間、好ましくは40分〜50分まで滴下し沈殿させる。一晩放置後、デカンテーションにより上澄み液を除去した後、遠心分離により沈殿物を回収する。その後洗浄水としてのイオン交換水で、洗浄水の洗浄後のpHが2〜5、好ましくはpHが3前後かつ伝導率が5〜500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるまで沈殿物を繰り返し洗う。ついでメタノールで充分に洗浄した後、60℃で真空加熱乾燥し粉末を得る。このようにして生成するチタニルフタロシアニンと中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンからなる沈殿物の粉末は、そのCu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ± 0.2度)の27.2度に関連な回折ピークを示す以外

は、ピークが幅広くなっており明確にその値を規定できない。pHが5を超えると、Cu K α のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 θ ± 0.2度)の27.2度の特徴的なピーク強度が低下し、新たに6.8度と27.2度のピーク強度より強いピークが生じ、この粉末を芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒を用いて結晶変換を行っても、本発明のブラッグ角(2 θ ± 0.2度)の7.5度、24.2度及び27.3度の特徴的なピークを有する組成物を得ることはできず、この特徴的なピークを有しない組成物は感度が劣る。洗浄水の洗浄後のpHが2未満または5を超える場合は、帯電性、暗減衰、感度等が劣る傾向がある。また、洗浄水の洗浄後伝導率が5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満又は500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超える場合は、帯電性、暗減衰、感度等が劣る傾向がある。

【0028】このようにして得られた沈殿物を芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒で処理することによって結晶変換し、本発明のフタロシアニン組成物を得ることができる。芳香族系有機溶剤と水の使用割合は、結晶変換効率の点から、芳香族系有機溶剤/水(重量比)が1/99〜99/1であることが好ましく、50/50〜99/1であることがより好ましい。また、水に対する沈殿物の量は、1〜50重量%であることが好ましい。本処理は、20℃〜100℃の芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒を沈殿物に1時間以上接触させることにより行うことができる。また、接触方法としては、スターラによる加熱攪拌、または、ボールミル等によるミリングでもよい。本処理に用いられる芳香族系有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。【0029】本発明のフタロシアニン組成物は、その吸収スペクトルが、800〜830 nmの吸光度が、620〜660 nmの吸光度より大きいことが、感度の点から好ましい。

【0030】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。本発明において、光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含む被膜、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被膜等がある。

【0031】上記有機光導電性物質としては、上記フタロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。また、有機光導電性物質としては上記フタロシアニン組成物に電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)及び/又は電荷輸送性物質を併用することが好ましい。なお、上記電荷発生層には該フタロシアニン組成物及び/又は電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0032】上記電荷発生物質(電荷を発生する有機顔料)としては、アゾキシベンゼン系、ジスチレン系、トリアゾ系、ペンズイミダゾール系、多環キノ系、イン

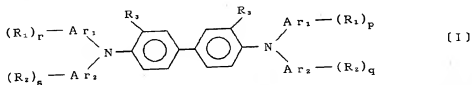
ジゴイド系、キナクリドン系、ペリレン系、メチン系、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型、 ϵ 型、 κ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を発生することが知られている染料が使用できる。これらの染料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。また、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92、2555号公報などに開示されている π 、 π' 、 η 及び η' 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機染料はいずれも使用可能である。

【0033】上記電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルペンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレン、4H-インデン(1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-プロムピレン、2-プロ

ピレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノステリル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)-ステルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリジン、トリフェニルアミン、ベンジジン、これらの誘導体等がある。電荷輸送性物質として、ベンジジン誘導体が好ましく、なかでも一般式

[1]

[化2]

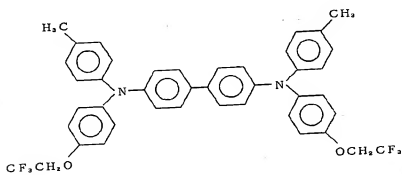
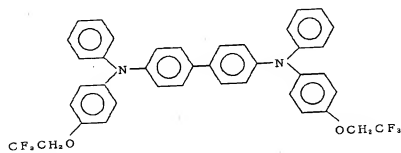
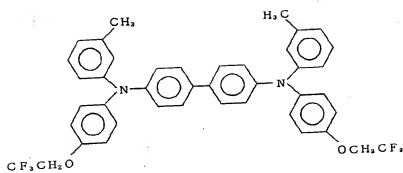


(R_1 及び R_2)は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アール基、フルオアルキル基又はフルオアルコキシ基を表し、2個の R_2 は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、 A_{r1} 及び A_{r2} は、それぞれ独立してアール基を表し、p、q、r及びsは、それぞれ独立して0-5の整数を示す)で表されるベンジジン誘導体が好ましい。一般式[1]において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基等が挙げられる。アール基としては、フェニル基、トリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。フルオアル

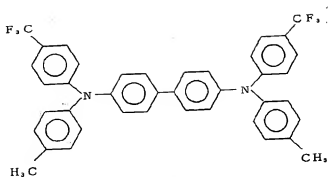
キル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2,3-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、1H、1H-ベンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロ-iso-プロポキシ基、1H、1H-ベンタフルオロプロポキシ基、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロプロポキシ基、4,4,4-トリフルオロプロポキシ基等のフルオアルコキシ基が挙げられる。一般式[1]で表されるベンジジン誘導体としては、具体的には下記のNo. 1~No. 6の化合物等が挙げられる。

【0034】

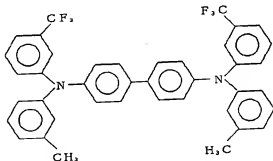
[化3]



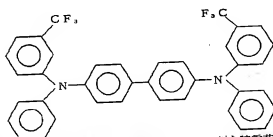
[化4]



NO. 4



NO. 5



NO. 6

【0035】上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷発生物質（電荷を発生する有機顔料）（両方で前者とする）と電荷輸送性物質（後者とする）とを混合して使用する場合（単層型の光導電層を形成する場合）は、後者／前者が重量比で10／1～2／1の割合で配合するのが好ましい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量（前者＋後者）に対して0～500重量％、特に30～500重量％の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤を使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤が必要に応じて添加することができる。

【0036】電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷発生物質（電荷を発生する有機顔料）が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と電荷発生物質の総量に対して500重量％以下の量で含有させてもよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン組成物と電荷発生物質の総量に対して5重量％以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送性物質が含有され、さらに、結合

剤を該電荷輸送性物質に対して500重量％以下で含有させてもよい。電荷輸送性物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を該化合物に対して50重量％以上含有させることが好ましい。

【0037】上記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、メラミン樹脂、ステレンーブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレンー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラジリン、ポリビニルピレン等が挙げられる。また、熱及び／又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性及び通常の状態では被膜を形成しうる樹脂並びに熱及び／又は光によって硬化し被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。

【0038】上記添加剤としての可塑剤としては、ハロ

ゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロ（モンサントケミカル社製）、アクリノール4F（バズフ社製）等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ペンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0039】本発明において導電性基材とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

【0040】本発明の電子写真感光体は、導電性基材の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは5～50μmが好ましく、光導電層として電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001～10μm、特に好ましくは0.2～5μmの厚さにする。0.001μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10μmを越えたと、電子写真特性が低下する傾向がある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5～50μm、特に好ましくは8～25μmである。5μm未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50μmを越えたと、感度が低下する傾向がある。

【0041】導電性基材上に、光導電層を形成するには、有機光導電性物質を導電性基材に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロトキシエタノール、等のエーテル系溶剤などに均一に溶解又は分散させて光導電層用塗料とし導電性基材上に塗布し、乾燥する方法などがある。塗布法としては、スピンコート法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に電荷発生層用塗液及び電荷輸送層用塗液を調整し行うことができるが、この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層と電荷輸送層ではさむようにしてもよい。

【0042】本発明におけるフタロシアニン組成物をスピンコート法により塗布する場合、フタロシアニン組成物と必要に応じて用いる結合剤とをクロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン、2-エトキシエタノール等の溶剤に溶かして得た塗布液を用いて回転数500～4000rpmでスピンコーティングすることが好ましく、また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニン組成物と必要に応じて用いる結合剤とを上記溶剤にボールミル、超音波等を用いて分散させた塗液に導電性基板を浸漬することが好ましい。

【0043】本発明に係る電子写真感光体は、更に、導

電性基材のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有していてもよく、表面に保護層を有していてもよい。

【0044】

【実施例】以下、フタロシアニン組成物の製造例、実施例によって、本発明を詳細に説明する。

【0045】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75gおよび塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し再沈させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、一晩放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を分離し、700mgの沈殿物を得た。1回目の洗浄として、沈殿物700mgに洗浄水としてのイオン交換水120mlを加え攪拌し、次いで、遠心分離により沈殿物と洗浄水を分離除去した。同様の洗浄操作をさらに5回続けて行った。6回目の操作における分離除去した洗浄水（すなわち洗浄後の洗浄水）のpH及び伝導率を測定した（23℃）。pHの測定には、横河電機社製モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3であり、伝導率は65.1μS/cmであった。その後、メタノール60mlで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。この乾燥物のX線回折スペクトルを図1に示した。つぎにこの真空乾燥物1.0gにイオン交換水9.0g及びトルエン8.6gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、遠心分離を行い上澄み液を除去後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図2として示した。

【0046】製造例2

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水9.0gおよびキシレン8.6gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図3に示した。

【0047】製造例3

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水9.0gおよびペンゼン8.7gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0048】製造例4

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水9.0gおよびトルエン8.6gを加え、ガラス瓶で1mmφのジルコニアビーズとともに室温で20時間ボールミルリングを行い、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0049】製造例5

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水100.0gおよびトルエン86.0gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0050】製造例6

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水1.0gおよびトルエン86.0gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0051】製造例7

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水9.0gおよびトルエン8.6gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0052】製造例8

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにイオン交換水100.0gおよびトルエン1.7gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、本発明におけるフタロシアニン組成物の結晶を得た。得られた組成物のX線回折スペクトルは図2と同じであった。

【0053】比較製造例1

製造例1と同様にして得られた真空乾燥物1.0gにトルエン86.0gを加え、100℃で1時間加熱攪拌し、フタロシアニン組成物の結晶を製造した。得られた結晶X線回折スペクトルを図4に示した。

【0054】比較製造例2

図1の真空乾燥物の代わりに図5のX線回折スペクトルを示すフタロシアニン組成物を用いた以外は製造例1同様にしてフタロシアニン組成物の結晶を製造した。得られた結晶のX線回折スペクトルを図6に示した。

【0055】製造例9～16

製造例1～8において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～8に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0056】比較製造例3、4

比較製造例1、2において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1、2に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0057】製造例17～24

製造例1～8において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～8に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0058】比較製造例5、6

比較製造例1、2において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1、2に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0059】製造例25～32

製造例1～8において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は製造例1～8に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0060】比較製造例7、8

比較製造例1、2において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は比較製造例1、2に準じてフタロシアニン組成物の結晶を得た。

【0061】実施例1

製造例1で製造したフタロシアニン組成物1.5g、ポリビニルブチラール樹脂エスレックBL-S（積水化学社製）0.9g、メラミン樹脂ML351W（日立化成工業社製）0.1g、2-エトキシエタノール49.0g及びテトラヒドロフラン49.0gを配合し、ボールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板（導電性基材100mm×100mm×0.1mm）上に塗工し、140℃で1時間乾燥し厚さ0.5μmの電荷発生層を形成した。また、この分散液をガラス板に塗布し、吸収スペクトルを測定した結果を図7に示した。吸収スペクトルは日立製作所製U-3410形自記分光光度計により測定した。前記のNo.4の電荷輸送性物質1.5g、ポリカーボネート樹脂エポキシ3000（三菱瓦斯化学社製）1.5gおよび塩化メレン15.5gを配合して得られた塗布液を上記アルミニウム基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成した。電子写真特性（感度、残留電位、暗減衰率、光応答性）は、シニア30HC（緑線電気社製）により評価した。コロナ放電方式で感光体を-650Vまで帯電させ、780nmの単色光を50mS感光体に露光し種々の特性測定を行った。上記の特性の定義は、以下の通りである。感度（ E_{90} ）は、初期帯電電位-650Vを露光0.2秒後に半減させるのに要する780nmの単色光の照射エネルギー量であり、残留電位（ V_r ）は、同波長の20mJ/m²の単色光を50mS露光し、露光1.2秒後及び0.5秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率（DDR）は、感光体の初期帯電電位-650Vと初期帯電後暗所1秒放置後の表面電位 V_1 （-V）を用いて（ $V_1/650$ ）×100と定義した。光応答性（ $T_{1/2}$ ）は、波長780nmの20mJ/m²の単色光を50mS露光し、初期帯電電位-650Vを半減させるのに要する時間（sec）と定義した。

【0062】実施例2～8

実施例1において製造例2～8で得られたチタニルフタ

ロシアニン組成物を用いた以外は実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 1 に示した。

【0063】 比較例 1、2

実施例 1 において比較製造例 1、2 で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表 1 に示すが、見かけ上高感度に見えるが、増減衰率が、実用に耐える値ではなかった。比較製造例 1 で得られた粉末

を使用した分散液をガラス板に塗布し、吸収スペクトルを測定した結果を図 8 に示した。

【0064】 比較例 3

製造例 1 においてトルエン-水の混合溶媒で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価したが -650V まで帯電することができなかった。

【0065】

【表 1】

表 1

	電 荷 発 生 物 質	電荷輸送性物質	強度 (E_{ph}) (mJ/m ²)	残留電位 (Vr0.2) (-V)	残留電位 (Vr0.5) (-V)	暗減衰 (DDR) (%)	光応答性 ($T_{1/2}$) (ms)
実施例 1	製造例 1 で得た結晶	No. 4	2. 2	31	28	98. 3	9. 2
実施例 2	製造例 2 で得た結晶	No. 4	2. 4	37	34	97. 0	9. 4
実施例 3	製造例 3 で得た結晶	No. 4	2. 2	54	38	95. 7	15. 4
実施例 4	製造例 4 で得た結晶	No. 4	2. 1	35	32	94. 4	11. 0
実施例 5	製造例 5 で得た結晶	No. 4	2. 5	28	22	97. 3	10. 2
実施例 6	製造例 6 で得た結晶	No. 4	2. 0	32	25	96. 0	8. 4
実施例 7	製造例 7 で得た結晶	No. 4	2. 2	20	14	97. 5	10. 4
実施例 8	製造例 8 で得た結晶	No. 4	2. 3	24	32	94. 4	11. 5
比較例 1	比較製造例 1 で得た結晶	No. 4	1. 8	51	32	59. 3	14. 0
比較例 2	比較製造例 2 で得た結晶	No. 4	4. 0	118	100	67. 9	20. 0
比較例 3	製造例 1 で得た乾膜粉	No. 4	帯電能力なし				

【0066】実施例 9～16
 実施例 1 において製造例 9～16 で得られたチタニル
 フタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料として
 No. 4 の化合物の代わりに No. 2 を用いた以外は実
 施例 1～8 に準じて電子写真感光体を製造し評価した。
 その結果を表 2 に示した。

【0067】比較例 4、5

実施例 1 において比較製造例 4、5 で得られたチタニル
 フタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料とし
 て No. 4 の化合物の代わりに No. 2 を用いた以外
 は、実施例 1 に準じて電子写真感光体を製造し評価し
 た。その結果を表 2 に示した。

【0068】比較例 6
 製造例 9 においてトルエン-水の混合溶媒で処理する前

の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帯電することができなかった。

[0069]
[表2]

表 2

電 荷 発 生 物 質	電 荷 輸 送 性 物 質	感 度 (E_{90}) (mJ/s)	残留電位 (Vr0.2) (-V)	残留電位 (Vr0.5) (-V)	暗減衰 (DDR) (%)	光応答性 ($T_{1/2}$) (ms)
実施例9	製造例9で得た結晶	No. 2	3.9	3.0	93.7	9.2
実施例10	製造例10で得た結晶	No. 2	3.8	2.7	92.5	10.1
実施例11	製造例11で得た結晶	No. 2	4.3	3.1	93.8	12.3
実施例12	製造例12で得た結晶	No. 2	3.5	2.8	90.8	9.8
実施例13	製造例13で得た結晶	No. 2	2.8	2.1	97.3	9.2
実施例14	製造例14で得た結晶	No. 2	3.2	2.5	97.8	9.9
実施例15	製造例15で得た結晶	No. 2	4.1	3.7	94.7	11.4
実施例16	製造例16で得た結晶	No. 2	3.5	2.9	94.6	10.0
比較例4	比較製造例4で得た結晶	No. 2	5.3	3.4	60.7	13.7
比較例5	比較製造例5で得た結晶	No. 2	8.3	7.4	80.1	18.7
比較例6	製造例9で得た乾燥粉	No. 2	帯電能力なし			

[0070] 実施例17~24

実施例1において製造例17~24で得られたチタニル
フタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料とし
てNo. 4の化合物の代わりにNo. 5を用いた以外は

実施例1~8に準じて電子写真感光体を製造し評価し
た。その結果を表3に示した。

[0071] 比較例7、8

実施例1において比較製造例7、8で得られたチタニル

フタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてNo. 4の化合物の代わりにNo. 5を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0072】比較例9

製造例17においてトルエン-水の混合溶媒で処理する

前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帯電することができなかった。

【0073】

【表3】

表 3

電 荷 輸 送 性 物 質	電 荷 輸 送 性 物 質	感度 (E ₅₀) (mJ/d)	残留電位 (Vr0.2) (-V)	残留電位 (Vr0.5) (-V)	暗減衰 (DDR) (%)	光応答性 (T _{1/2}) (ms)
製造例17で得た結晶	No. 5	1.8	39	30	98.3	6.9
製造例18で得た結晶	No. 5	1.9	41	30	97.7	6.7
製造例19で得た結晶	No. 5	1.8	49	34	98.9	10.7
製造例20で得た結晶	No. 5	2.0	42	32	96.9	10.0
製造例21で得た結晶	No. 4	2.7	37	29	97.3	9.5
製造例22で得た結晶	No. 4	2.9	35	26	96.0	9.6
製造例23で得た結晶	No. 4	2.6	44	37	97.7	12.4
製造例24で得た結晶	No. 4	2.5	32	25	98.4	11.1
比較例7	No. 5	1.8	37	29	57.8	13.7
比較例8	No. 5	4.2	77	69	72.8	15.9
比較例9	No. 5	帯電能力なし				

【0074】実施例25～32

実施例1において製造例25～32で得られたチタニル

フタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてNo. 4の化合物の代わりにNo. 1を用いた以外は実施例1～8に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表4に示した。

【0075】比較例10、11

実施例1において比較製造例10、11で得られたチタニルフタロシアニン組成物を用い、かつ、電荷輸送材料としてNo. 4の化合物の代わりにNo. 1を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価し

た。その結果を表4に示した。

【0076】比較例12

製造例25においてトルエン-水の混合溶媒で処理する前の乾燥粉を用いた以外は、実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価したが、-650Vまで帯電することができなかった。

【0077】

【表4】

表 4

電荷発生物質	電荷輸送性物質	感度 (E_{50}) (mJ/m ²)	残留電位 (Vr0.2) (-V)	残留電位 (Vr0.5) (-V)	暗減衰 (DDR) (%)	光応答性 ($T_{1/2}$) (ms)
実施例25	製造例25で得た結晶	No. 4	2.1	41	35	95.8
実施例26	製造例26で得た結晶	No. 4	2.2	43	34	96.3
実施例27	製造例27で得た結晶	No. 4	2.1	46	39	95.5
実施例28	製造例28で得た結晶	No. 4	2.0	37	30	96.5
実施例29	製造例29で得た結晶	No. 4	2.3	21	15	98.3
実施例30	製造例30で得た結晶	No. 4	2.4	35	27	97.0
実施例31	製造例31で得た結晶	No. 4	2.1	40	34	97.6
実施例32	製造例32で得た結晶	No. 4	2.2	28	19	96.9
比較例10	比較製造例7で得た結晶	No. 4	1.9	58	46	59.9
比較例11	比較製造例8で得た結晶	No. 4	4.2	88	76	54.9
比較例16	製造例13で得た乾燥粉	No. 4	帯電能力なし			

【0078】

【発明の効果】本発明のフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性が優れており、従来よりも更に高密度、高画質が要求される電子写真プロセスに好適に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1において得られた真空乾燥物のX線回折スペクトル。

【図2】製造例1において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図3】製造例2において得られたフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図4】比較製造例1において得られたフタロシアニン

組成物のX線回折スペクトル。

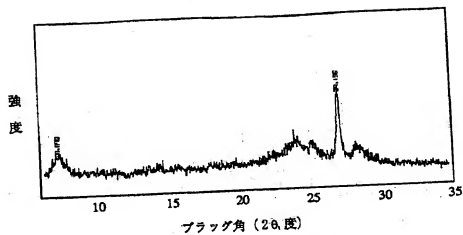
【図5】比較製造例2において用いた真空乾燥物のX線回折スペクトル。

【図6】比較製造例2において得られたフクロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

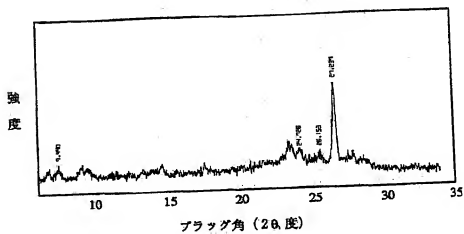
【図7】実施例1において得られた分散液の吸収スペクトル。

【図8】比較例1において得られた分散液の吸収スペクトル。

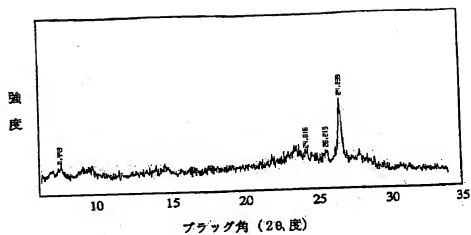
【図1】



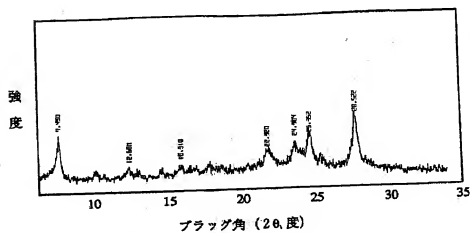
【図2】



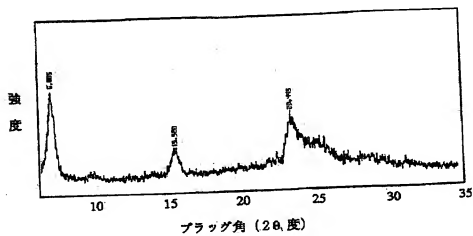
【図 3】



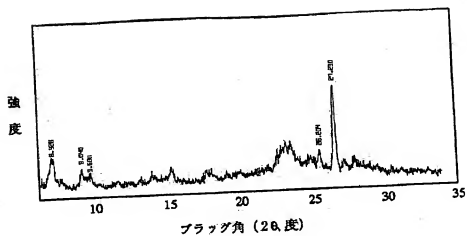
【図 4】



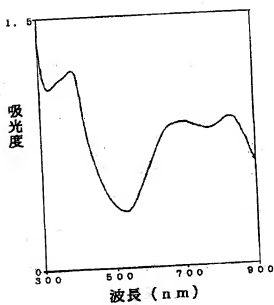
【図 5】



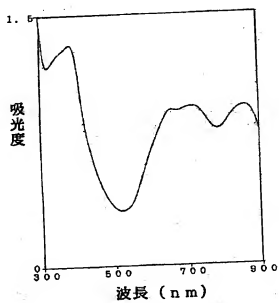
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 板垣 幹男
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内